

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-27714-

(43)公開日 平成6年(1994)2月4日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08	3 1 1			
B 0 1 J 13/14		6345-4G	B 0 1 J 13/ 02	B

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-65821

(22)出願日 平成5年(1993)3月25日

(31)優先権主張番号 07/861676

(32)優先日 1992年4月1日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 590000798

ゼロックス コーポレーション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644

ロチェスター ゼロックス スクエア

(番地なし)

(72)発明者 ギュエリノ ジー サクリバント

カナダ エル6ジェイ 7ケイ6 オンタ

リオ オークヴィル アッディンガム ク

レッシェント 2578

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カプセル化トナー組成物の製造法

(57)【要約】

【構成】 1種以上の環式オレフィン、顔料、染料又はこれらの混合物の混合物を界面活性剤を含む水性媒質中に分散させ、それによって安定な微小滴懸濁液を生成し、その後で触媒を添加して該1種以上の環式オレフィンの複分解重合を起こさせてトナー樹脂を生成することを含むトナー組成物のインサイチュー製造法。

【効果】 Delphax S6000 プリンターを用いてプリント品質を評価し、肉眼で画像ゴーストを検査し且つ標準積分濃度計を用いて画像の光学濃度を測定した所、本発明の方法で製造したトナー組成物は、画像の定着レベルが67 ~ 81 %の高レベルであり、画像の地肌は清浄で、画像ゴーストはなかった。又、本発明の方法で製造したトナー組成物は、優れた粉末流動特性を示し、且つ55℃に48時間加熱した後でも凝集しなかった。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1種以上の環式オレフィン、顔料、染料又はこれらの混合物の混合物を界面活性剤を含む水性媒質中に分散させ、それによって安定な微小滴懸濁液を生成し、その後で触媒を添加して該1種以上の環式オレフィンの複分解重合を起こさせてトナー樹脂を生成することを含むトナー組成物のインサイチュー製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一般にトナーの製造法及び特にカプセル化トナーの製造法に関する。

【技術的背景】1つの実施態様において、本発明は、殻生成性界面重合及び樹脂生成性複分解反応によるカプセル化トナー組成物の製造法に関する。本発明のもう1つの実施態様は、顔料、染料、又はこれらの混合物を含む着色剤と環式オレフィンの複分解又は金属触媒重合によって得られるポリ（ノルンボルネン）、ポリ（カルボメトキシノルンボルネン）、ポリ（ジシクロペンタジエン）、ポリ（シクロオクテン）のような樹脂とで構成される芯を含み、芯が、例えば、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル物質、又はこれらの混合物で構成される重合体殻中にカプセル化されるカプセル化トナーの製造法に関する。本発明のもう1つの実施態様においては、重合体殻と、顔料、染料、これらの混合物を含む着色剤及びシクロオクテン、ノルンボルネン、ノルンボルジエン、ジシクロペンタジエン、1,3-シクロペンチレンビニレン、ビスシクロ〔5,5,0〕オクタ-2-エン及びシラシクロペンテンのような環式オレフィン官能性反応体の金属触媒反応によって得られる重合体樹脂で構成される芯とを含むカプセル化トナー組成物の製造法が提供される。本発明のもう1つの特別な実施態様においては、芯樹脂が環式オレフィン又は非環式オレフィン官能性反応体の金属触媒反応によって誘導される重合体で構成されるカプセル化トナー製造法が提供される。

【0002】本発明の方法に関する利益の例には、他の適当な方法では得ることができない種々の芯樹脂の選択及び複分解反応と相容性である数多くの種々の着色剤の利用が挙げられる。複分解反応は、又、幾つかの実施態様において、包囲温度、例えば約20℃～約60℃、で本発明の芯樹脂生成反応を行うをも可能にし、かくして反応に関するエネルギーコストを軽減する。本発明の方法によって得られる芯樹脂物質では、多くのイオノグラフィープリンティングシステム又はゼログラフィー画像形成システムでしばしば見られる画像のゴースト又は熱裏移り（hot-offset）はなくなるか、或いは実質的に最小となる。更に、本発明の芯樹脂は、実施態様において、漏洩がない。すなわち前記の芯はカプセル化されたままであり、芯が重合体殻を通して拡散することはないか、或いは最小であり、かくして多くのカプセル化トナー組成物に付随するトナーの凝集の問題はなくなるか、

或いは最小となる。本発明の方法で得られるトナー組成物は、実施態様において、優れた粉末流動特性及び優れたトナー転写効率を示し、例えば、幾つかの実施態様において、例えば画像現像プロセス中に誘電性レシーバー又は感光体から紙基体へ99%以上の転写効率を示す。

【0003】本発明の方法は、市販のイオノグラフィープリンター、例えばDelphax S9000(商標)、S6000(商標)、S4500(商標)、S3000(商標)を含む市販のDelphaxプリンター、及び例えばトランスフィックス(transfixing)が利用されるXerox Corporation 4060及び4075を含むXerox Corporationプリンター等に用いるためのトナー組成物の調合に利用することができる。本発明のもう1つの実施態様において、トナー製造法を、画像のトニング(toning)及び転写が静電的に行われ且つ転写された画像が別個の工程で圧力ロールによって、光化学又は熱エネルギー溶融定着を利用して、或いは利用しないで、定着される、例えばXerox Corporation 5090、1075、1090、1065、5028、1005を含む市販のゼログラフィープリンターのような商業的ゼログラフィータ技術で用いるためのトナー組成物の調合に利用することができる。

【0004】本発明のトナー組成物は、1つの実施態様において、殻前駆体、芯樹脂前駆体、着色剤及び複分解触媒を含む前駆物質を、滴粒径及び粒径分布が調節された安定化された微小滴に最初に分散させること、及び随意に、次に界面重合によって微小滴の回りに殻生成をさせること、及び次に、新たに生成されたマイクロカプセル内に金属触媒“複分解”重合プロセスによって芯重合体樹脂を生成させることによって製造される。かくして、本発明は、1つの実施態様において、芯樹脂前駆体として環式オレフィン及び複分解重合を誘起し且つ生長させることができる金属触媒、及び水相中でもう1つの殻単量体成分と界面重合を行うことができる1種以上の殻生成性単量体成分が選ばれる界面重合／複分解方法による圧力定着性カプセル化トナー組成物の簡単且つ経済的な製造法に関する。本発明のもう1つの特別な実施態様は、六塩化タングステン、五塩化モリブデン或いはハロゲン化ロジウムのトリアルキルアルミニウム又は塩化ジアルキルアルミニウム錯体（ここで、アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル等のように、1～約25個の炭素原子を含む）のような有機錯体のような金属触媒、及びそのポリ複分解による反応が所望の芯樹脂を可能にさせる芯樹脂生成性前駆体としてのジオレフィン系又は多オレフィン系環式単量体の利用に関する。

【0005】本発明の更にもう1つの特別な実施態様は、そのポリ複分解による反応が所望の芯樹脂を可能にさせる芯樹脂生成性前駆体としてのジオレフィン系環式

単量体の利用に関する。本発明の更にもう1つの実施態様は、その反応が本発明のトナー組成物のための望ましい芯樹脂を与える芯樹脂生成性前駆体の1つとしての、ノルボルネン又は3,3-ジメチルシクロプロペンのような環式オレフィンの使用、或いはシクロオクタジエン又はシクロペンタジエンのような環式ジオレフィン或いはシクロオクタテトラエンのような多オレフィンの使用を含む。本発明の他の方法実施態様は、例えば、カプセル化着色トナー組成物を得るための界面重合／複分解反応方法に関する。更に、本発明のもう1つの方法面において、界面殻生成成分なしにカプセル化トナーを製造することができる。その上、本発明の1つの実施態様における前記の方法では、例えば、外来の溶媒成分の代わりに液体の芯又は殻前駆体を用いることができるので、反応器サイズの単位容量当たりの改良された生成物収量が得られる。本発明の方法によって製造された前記のトナーは、圧力定着、特に熱を用いない圧力定着が用いられる静電的画像形成プロセスを含むリプログラフィー画像形成システムにおける画像の現像を可能にするために有用である。

【0006】芯樹脂の生成のために遊離基重合を用いる先行技術のマイクロカプセル化方法の多くにおいて、得られたカプセル化トナーはしばしば残留単量体を含んでおり、この単量体がしばしばトナー表面に浸出し、圧力トランスフィックス（transfixing）イオノグラフィープリンティングプロセスに用いられる時にトナーの凝集並びに画像ゴーストを生ずる。本発明の芯樹脂生成複分解方法は、芯樹脂単量体又は前駆体が芯樹脂の生成において完全に又は実質的に完全に消費されるのでこの欠点がない。更に、本発明の製造方法は、実施態様において、約20～約60℃、特に約20～約40℃の比較的包囲温度を用いて複分解芯樹脂生成プロセスを効果的に進行させることができる。特許性調査報告においては、米国特許第4,816,366号、同第4,465,756号、同第4,626,489号、同第4,727,011号、同第4,761,358号、同第3,893,933号、同第4,601,968号、同第4,307,169号、及び同第4,407,922号が引用された。

【0007】従って、上に挙げた利益の多くを有するカプセル化トナー組成物の製造法及びカプセル化トナー組成物が要望されている。特に、殻及び芯樹脂物質の広い選択を可能にするカプセル化トナーの簡単で且つ経済的な製造法が要望されている。硬い重合体殻と芯樹脂及び着色剤を含む軟らかい芯とを含む黒色及び着色カプセル化トナー組成物の界面重合／複分解製造法であって、幾つかの実施態様におけるその製造において有機溶媒を用いない製造法の提供も要望されている。もう1つの特別な要望は、オレフィンの複分解によって得られるポリオレフィン含有芯樹脂の芯とその上にカプセル化された重合体殻コーティングとを含むカプセル化トナー組成物を提供することである。画像ゴースト等がないか又は最小

の着色トナーを含むカプセル化トナーの提供も要望されている。低い定着圧力、例えば140.3k g/cm<sup>2</sup>（2,000 psi）において、例えば70%以上の優れた定着レベルで高品質画像を与える圧力定着性カプセル化トナーの提供も要望されている。

【0008】更に、定着又は溶融定着ロールへ移らないようにするシリコン油のような表面離型液を用いることなく画像形成システムに用いることができる優れた離型特性を有する着色トナーを含むカプセル化トナーも要望されている。トナー樹脂の凝集が実質的になく、例えば1年以上の長い貯蔵寿命を有する着色トナーを含み、且つ芯樹脂が主鎖中にシラン単位を含む直鎖不飽和重合体を得るシラシクロペンテンの複分解開環重合から誘導されるようなシラン含有重合体であり且つポリシロキサンのような別個の離型剤の必要なくトナーへ優れた離型特性を与えるカプセル化トナーの提供も要望されている。又、複分解反応によって生成された樹脂、顔料又は染料で構成される芯を含み且つ沈澱によって生成されるヒドロキシエチルセルロースコーティングのようなセルロース殻物質によってカプセル化されたカプセル化トナーも要望されている。カプセル化トナー用の芯物質の設計及び選択に高い融通性があること並びに高密度、粒径及び粒径分散度のようなトナーの物理的性質の制御に融通性があることも要望されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の1つの目的は、上に挙げた多くの利益を有するカプセル化トナー製造法を提供することである。本発明のもう1つの目的は、殻が界面重合によって生成され、且つ芯樹脂が複分解反応によって得られる界面重合／複分解法による黒色及び着色トナー組成物の簡単で且つ経済的な製造法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のこれらの目的及び他の目的は、トナー、特にカプセル化トナー及びその製造法の提供による実施態様によって達成される。本発明の1つの実施態様において、重合体樹脂及び着色剤を含む軟らかい芯とその上の重合体殻とを有するカプセル化トナーが提供される。特に、1つの実施態様において、複分解によって得られる重合体樹脂、顔料粒子、染料、又はこれらの混合物を含む芯とその上の好ましくは界面重合によって得られる殻とを含むカプセル化トナーが本発明によって提供される。本発明のもう1つの実施態様によって、重合体樹脂及び着色剤を含む芯とその上のヒドロキシメチルセルロースのような重合体殻とを有するカプセル化トナーが提供される。特に、1つの実施態様において、複分解によって得られる重合体樹脂、顔料粒子、染料、又はこれらの混合物を含む芯とその上の好ましくは沈澱によって得られる殻とを含むカプセル化トナーが本発明によって提供される。

【0011】本発明の前記製造法は、実施態様において、(1) 1種以上の環式オレフィン成分、着色剤、及び1種以上の殻単量体成分を混合又はブレンディングする工程、(2) 得られた混合物を、約 4,000~8,000 rpm の速度における Brinkman Polytronのような高剪断ブレンディングによって、適当な分散剤又は乳化剤の助けによって水性媒質中の安定化された微小滴に分散させる工程、(3) その後で、前記の安定化された微小滴を殻生成性界面重縮合にかける工程、及び(4) 次に、無機又は有機金属触媒の添加、及び約 20 ~約 60 °C のような包囲温度又は高温における加熱によって、新たに生成された微小滴内で芯樹脂を生成する工程を含む界面重合/複分解方法を含む。

【0012】殻生成性界面重縮合は、一般に包囲温度において達成されるが、選択された殻単量体の性質及び機能によって高温も用いることができる。芯重合体樹脂生成性複分解のためには、方法は、一般に包囲温度から約 90 °C までの温度、好ましくは包囲温度~約 40 °C において行われる。更に、複分解反応を増強するため、及び所望の分子量及び分子量分布を得るため、2種以上の触媒を用いることもできる。三塩化ルテニウム、塩化レニウム、水素化アルミニウムリチウム活性化酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化タングステン、アルミナ担持酸化コバルト-酸化モリブデン、或いは六塩化タングステン、五塩化モリブデン又は三塩化レニウムのような遷移金属ハロゲン化物から製造されるこれらの酸化物、或いはテトラアルキル錫又はジアルキルアルミニウム(ここで、アルキルは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル等のように1~約 20 個の炭素原子を含む)のような有機金属化合物のような触媒が、芯単量体の例えば約 0.01 ~10 重量%、好ましくは約 0.01 ~約 1 重量%の量で通常用いられる。

【0013】本発明の前記製造法は、沈澱された殻重合体と、(1) 1種以上の環式オレフィン成分、無機又は有機金属触媒及び着色剤を混合又はブレンディングする工程、(2) 得られた混合物を、約 4,000~8,000 rpm の速度における Brinkman Polytronのような高剪断ブレンディングによって、ヒドロキシエチルセルロースのような適当な界面活性剤の存在によって水性媒質中の安定化された微小滴に分散させる工程、及び(3) その後で無機又は有機金属触媒を添加して、新たに生成されたマイクロカプセル内で包囲温度又は高温における複分解によって芯樹脂を生成させる工程による複分解方法によって得られた芯とを含むこともできる。殻生成性沈澱反応は、分散工程中に起こると思われるが、選択される界面活性剤単量体の性質及び機能によって、微小滴上にセルロース物質を沈澱させるために高温を用いることもできる。芯重合体樹脂生成性複分解のためには、方法は、一般に包囲温度から約 60 °C まで、好ましくは包囲温度から約 40 °C までの温度において行われる。

【0014】芯樹脂生成性複分解のために選択される環式オレフィン反応体の説明のための特別な例には、ノルボルネン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、プロピルノルボルネン、ブチルノルボルネン、ペンチルノルボルネン等のようなアルキルノルボルネン、メトキシノルボルネン、エトキシノルボルネン、プロボキシノルボルネン等のようなアルコキシノルボルネン、ヒドロキシノルボルネン、クロロノルボルネン、ブromoノルボルネン、ジメチルノルボルネン等のような二置換ノルボルネン、アセチルノルボルネン、カルバメトキシノルボルネン、ジメチルカルバミドノルボルネン、ノルバネジエン、置換ノルバネジエン等、シクロプロペン、メチルシクロプロペン、ジメチルシクロプロペン、エチルシクロプロペン、ジエチルシクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、3-メチルシクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン又は4-メチルシクロヘキセンのような置換シクロヘキセン、及び1, 2-ジメチルシクロヘキセンのような二置換シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、シクロヘプテン、シクロヘプタジエン、シクロオクテン、メチル又はジメチルシクロオクテンのような置換シクロオクテン、

【0015】シクロオクタジエン、1-メチル- 1, 5-シクロオクタジエン又は1-エチル- 1, 5-シクロオクタジエン又はクロロシクロオクタジエン等のような置換シクロオクタジエン、シクロオクタテトレン及び置換シクロオクタテトレン、デルタシクレン、アセチレン、ブタジエン、シクロドデセン、ジシクロペンタジエン、1, 3-シクロペンチレンビニレン、ビシクロ

[5, 5, 0] オクタ- 2-エン、シラシクロペンテン、これらの混合物等のような環式オレフィン脂肪族炭化水素又はアルケニルが含まれる。複分解のために選択することができる環式オレフィン反応体の有効量は、例えば、トナー成分の 10 ~約 99 重量%、好ましくは 20 ~約 99 重量%である。

【0016】芯樹脂生成性複分解のために選択される非環式オレフィン反応体の説明のための特別な例には、約 2~約 24 個の炭素鎖のアルケニル、例えばヘキセン、ヘプテン、ブタジエン、オクテン、ヘキサジエン、ヘプタジエン、オクタジエン、シクロペンタジエン、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、ジブテニルエーテル、ジペンテニルエーテル、ジヘキセニルエーテル、ジヘプテニルエーテル、ジオクテニルエーテル、ビニルブテニルエーテル、ビニルヘキセニルエーテル、アリルブテニルエーテル、アリルヘキセニルエーテル、ジビニルベンゼン、ジアリルベンゼン、ジビニルトルエン、ジアリルトルエン、ジビニルナフタレン、ジアリルナフタレン、ビス(ビニロキシ)ベンゼン、ビス(アリロキシ)ベンゼン、ビス(ビニロキシ)トルエン、コハク酸ジビニル、マロン酸ジビニル、グルタル酸ジビニル、アジピン

酸ジビニル、ピメリン酸ジビニル、スベリン酸ジビニル、メチルグルタル酸ジビニル、メチルアジピン酸ジビニル、コハク酸ジアリル、グルタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、ポリ（ブタジエン）、スチレン-ブタジエン、これらの混合物等が含まれる。複分解のために選択することができる非環式オレフィン反応体の有効量は、例えば、トナー成分の10～約99重量%、好ましくは20～約99重量%である。

【0017】芯樹脂生成性複分解のために用いることができる触媒には、三塩化ルテニウム、三塩化ルテニウム三水化物、三臭化ルテニウム、三沃化ルテニウム、六塩化タングステン、六臭化タングステン、六沃化タングステン、塩化モリブデン、臭化モリブデン、沃化モリブデンのような金属ハロゲン化物、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化タングステン、塩化タンタル、臭化タンタル、沃化タンタル、酸化タンタル、テトラメチルタングステン、テトラエチルタングステン、テトラプロピルタングステン等の塩化物、臭化物又は沃化物錯体のようなハロゲン化タングステンのテトラアルキル錯体、水素化アルミニウムリチウム活性化酸化モリブデン、アルミナ担持酸化ルテニウム、アルミナ担持酸化コバルト-酸化モリブデン、五塩化レニウム、五臭化レニウム、五沃化レニウム、ハロゲン化ロジウム、ハロゲン化タングステン、ハロゲン化モリブデン、ハロゲン化ルテニウムのトリアルキルアルミニウム又は塩化ジアルキルアルミニウム錯体、これらの混合物等が含まれる。触媒は、有効量、例えば、約0.01～約10重量%、好ましくは約0.01～約1重量%の有効量で用いられる。

【0018】選択することができ、有効量、例えばトナーの約1～約65重量%、好ましくは約1～約60重量%の量で芯中に存在する種々の既知の着色剤には、REGAL 330（登録商標）のようなカーボンブラック、Mobay マグネタイトMO8029（商標）、MO8060（商標）、Columbian マグネタイト MAPICO BLACKS（商標）及び表面処理マグネタイト、Pfizer マグネタイト CB4799（商標）、CB5300（商標）、CB5600（商標）、MCX6369（商標）、Bayer マグネタイト BAYFERROX 8600（商標）、8610（商標）、Northern Pigments マグネタイト NP-604（商標）、NP-608（商標）、Magnaflux マグネタイト TMB-100（商標）、又はTMB-104（商標）のようなマグネタイト、及び他の同等な黒色顔料が含まれる。一般に、選択することができる着色顔料はシアン、マゼンタ又は黄色顔料及びこれらの混合物である。

【0019】殻重合体の例には、ポリ尿素、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、これらの混合物及び他の重縮合生成物が含まれる。殻の量は、一般にトナーの約5～約30重量%であり、厚さは、一般に、例えば、約5ミクロン未満、より特別には約0.1～約3ミクロンである。本発明の目的が達成されるならば、他の殻重合体、殻量及び厚さを選択することができる。

【0020】有機相中に存在する殻生成性単量体成分は、一般に、トリイソシアネート、塩化トリアシル及び他のポリイソシアネートのような適当な多官能性架橋剤と共にジイソシアネート、塩化ジアシル、ビスクロロホルメートで構成される。殻単量体成分の説明のための例には、ベンゼンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ヘキサンジイソシアネート、塩化アジポイル、塩化フマリル、塩化スベロイル、塩化スクシニル、塩化フタロイル、塩化イソフタロイル、塩化テレフタロイル、エチレングリコールビスクロロホルメート、及びジエチレングリコールビスクロロホルメートが含まれる。水相へ添加される水溶性殻生成性単量体成分はポリアミン又はビスフェノールを含むポリオールであることができ、その性質は、所望の用途のための所望の殻物質に依存する。水溶性殻単量体の説明のための例には、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジアミノトルエン、ジアミノピリジン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、ビスフェノールA、ビスフェノールZ等が含まれる。所望ならば、殻構造の機械的強度を改良するためにトリアミン又はトリオールのような水溶性架橋剤を添加することもできる。説明のための殻物質は、その記載が全て参照文として本明細書に含まれるものとする、共に Encapsulated Toner Compositions という名称の米国特許第 5,013,630号(D/89070) 及び米国特許第 5,023,159号(D/89071) 中に詳述されている。

【0021】界面活性剤又は分散剤としても用いられる殻沈澱重合体の例には、セルロース、メチルセルロース、メチルエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸；ドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのような陰イオン界面活性剤；塩化ジアルキルベンゼントリアルキルアンモニウムのような陽イオン界面活性剤、これらの混合物等が含まれ、有効量、例えば、トナーの約0.1～約5重量%の量で用いられる。

【0022】本発明のトナーの殻生成のために選択される沈澱方法は、例えば、その記載が全て参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許出願第 720,300号(D/90516)、米国特許出願第 828,620号(D/91415)、米国特許出願第 834,093号(D/91427) 中に記載されているような方法である。これらの方法は、一般に、ポリビニルアルコール、メチルアルキルセルロース又はヒドロキシアルキルセルロース、或いはポリアクリル酸のような界面活性剤物質の芯表面上への沈澱を含む。

【0023】本発明のトナーの殻生成のために選択される界面重合方法は、その記載が全て参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第 4,000,087号及び第

4,307,169号中に記載されているような方法である。これらの方法は、一般に、イソシアネート又は二酸塩化物のような油分散相中に存在する殻単量体及びジアミン又はアルコールのような水相中に存在する第二の殻単量体の界面縮合を含み、それによってポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン等のような重合体殻を生成する。

【0024】本発明のトナー組成物へ添加することができる表面添加剤は、例えば、金属塩、脂肪酸の金属塩、コロイド状シリカ、これらの混合物等を含み、これらの添加剤は、通常、約 0.1～約 1 重量%の量で存在する

(その記載が全て参照文として本明細書に含まれるものとする米国特許第 3,590,000号、第 3,720,617号、第 3,655,374号、及び第 3,983,045号参照)。好ましい添加剤には、ステアリン酸亜鉛及び DeGussa Inc. から市販されている AEROSIL R972 (登録商標) が含まれる。

【0025】又、本発明のトナー組成物は、REGAL 330 (登録商標)、BLACK PEARL 2000 (登録商標) のようなカーボンブラック、黒鉛、沃化銅及び他の導電性金属塩、導電性有機又は有機金属物質のような成分を、例えば既知のブレンディング及び混合方法によって、例えば約 1～約 35 重量%の有効量でその表面へ添加することによって、約  $1 \times 10^3$  ～約  $1 \times 10^8$  オーム・cm の体積抵抗率を有する導電性にされることができる。

【0026】

【実施例 1】ポリシクロオクテン芯樹脂、BAYFERROX (商標) マグネタイト顔料、及びポリ尿素殻を含み、イオノグラフィーシステムに適している圧力定着性カプセル化トナーを下記のようにして製造した。

【0027】シクロオクテン (100 g) 及び ISONATE 143-L (商標) (Dow Chemical) (47.1 g) を、2 リットルの容器中で、PT 35/4 プローブを備えた Brinkmann ポリトロンによって 4,000 rpm で 30 秒間混合した。次に、Bayer 製の BAYFERROX (商標) マグネタイト 8610 (300 g) を添加し、得られた混合物を Brinkmann ポリトロンによる高剪断ブレンディングによって 8,000 rpm で 3 分間ホモジナイズした。この混合物へ、次に、0.12% ポリ (ビニルアルコール) (88% 加水分解物、 $M_w$ 、重量平均分子量、96,000) 水溶液 1 リットルを添加した後、混合物を、T45/4G プローブを備えた IKA ポリトロンによって 9,000 rpm で 2 分間ブレンディングした。次に、10 分間絶えず攪拌しながら、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン (33 g) 及び水 (80 ミリリットル) の溶液を添加してマイクロカプセル殻生成反応を開始させた。次に、混合物を 2 リットルの反応釜へ移し、室温で約 1 時間機械的に攪拌して殻生成重縮合反応を完了させた。その後で、塩化ルテニウム (1 g) を添加し、混合物を油浴中で加熱して芯バインダー生成性複分解を開始させた。

【0028】混合物の温度を、5.5 時間にわたって、室温 (約 25 °C) から 60 °C の最終温度へ徐々に上げた。

次に、更に 6 時間攪拌を続行した後、混合物を室温 (25 °C) へ冷却し、4 リットルビーカーへ移し、洗液が透明になるまで反復水洗した。湿ったトナーを 180 ミクロンの篩を通して粗い物質を除去し、2 リットルビーカーへ移し、水で全容 1.8 リットルに希釈した。この湿ったトナーへ、水 100 ミリリットルで希釈した、Acheson Colloids 製のコロイド状黒鉛 (22.7 g、ミリモル)、AQUADAGE (商標) を添加し、混合物を、Yamato Spray Dryer で、空気入口温度 160 °C、空気出口温度 80 °C で噴霧乾燥した。噴霧空気圧力を  $1.0 \text{ k g / cm}^2$  に保ちながら空気流を  $0.75 \text{ m}^3/\text{分}$  に保った。トナーの約 24 重量%のポリ (シクロオクテン) 芯、トナーの 60 重量%の BAYFERROX (商標) 顔料及びトナーの 16 重量%のポリ尿素殻を含む、捕集されたカプセル化乾燥トナー (354 g) を 63 ミクロン篩を通した。Coulter Counter で粒径測定した所、容量平均粒径は 12 ミクロン、容量平均粒径分散度は 1.35 であった。

【0029】上で製造したトナー 240 g を、Greedy ブレンダーを用い、最初に 3,500 RPM のブレンディングインペラー作動で 2 分間カーボンブラック [BLACK PEARLS (商標) 2000] 0.96 g と、次に 3,000 RPM のインペラー速度で更に 6 分間ステアリン酸亜鉛 3.6 g とドライブレンディングした。得られたトナーの容量抵抗率は  $5 \times 10^6$  オーム・cm であった。次に、このトナーを、Delphax S6000 プリンターで、誘電性レシーバー (dielectric receiver) 温度 55 °C、トランスフィックス (transfix) 圧力 2,000 psi ( $140.6 \text{ k g / cm}^2$ ) で評価した。チェッカーボードプリントパターンからプリント品質を評価し、肉眼で画像ゴーストを検査した。標準積分濃度計を用いて画像の光学濃度を測定した。本実施例のトナーは、画像の定着レベルが 81 % であり、画像の地肌は清浄で、画像ゴーストはなかった。このトナーは、優れた粉末流動特性を示し、且つ 55 °C に 48 時間加熱した後でも凝集しなかった。

【0030】

【実施例 2】ポリシクロオクタジエン芯樹脂、BAYFERROX (商標) 顔料、及びポリ尿素殻を含む、イオノグラフィーシステムに適した圧力定着性カプセル化トナーを下記のようにして製造した。

【0031】シクロオクタジエン (100 g) 及び ISONATE 143-L (商標) (47.1 g) を、2 リットルの容器中で、PT 35/4 プローブを備えた Brinkmann ポリトロンによって 4,000 rpm で 30 秒間混合した。次に、Bayer 製の BAYFERROX (商標) マグネタイト 8610 (300 g) を添加し、得られた混合物を Brinkmann ポリトロンによる高剪断ブレンディングによって 8,000 rpm で 3 分間ホモジナイズした。この混合物へ、次に、0.12% ポリ (ビニルアルコール) (88% 加水分解物、 $M_w$ 、重量平均分子量、96,000) 水溶液 1 リットルを添加した後、混合物を、T45/4G プローブを備えた IKA ポリトロンによって 9,000 rpm

mで2分間ブレンディングした。次に、10分間絶えず攪拌しながら、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン(33 g)及び水(80 ミリリットル)の溶液を添加した。次に、混合物を2リットルの反応釜へ移し、室温で約1時間機械的に攪拌して殻生成重縮合反応を完了させた。その後で、塩化ルテニウム(1 g)を添加し、混合物を油浴中で加熱して芯バインダー生成性ヒドロシリル化(hydrosilylation)を開始させた。

【0032】混合物の温度を、5.5 時間にわたって、室温から 60 °Cの最終温度へ徐々に上げた。更に6時間攪拌を続行した後、混合物を室温へ冷却し、得られたトナー生成物を4リットルビーカーへ移し、洗液が透明になるまで反復水洗した。湿ったトナーを180ミクロンの篩を通して粗い物質を除去した後、2リットルビーカーへ移し、水で全容1.8リットルに希釈した。このビーカーへ、水100ミリリットルで希釈した、Acheson Colloids製のコロイド状黒鉛(22.7 g), AQUADAG E (商標)を添加し、混合物を、Yamato Spray Dryerで、空気入口温度160°C、空気出口温度80 °Cで噴霧乾燥した。噴霧空気圧力を1.0 kg/cm<sup>2</sup>に保ちながら空気流を0.75 m<sup>3</sup>/分に保った。トナーの約24重量%のポリ(シクロオクタジエン)芯、トナーの60重量%のBAYFERROX (商標)顔料及びトナーの16重量%のポリ尿素殻を含む、捕集されたカプセル化乾燥トナー(330 g)を63ミクロン篩を通した。Coulter Counterで測定した所、容量平均粒径は18ミクロン、容量平均粒径分散度は1.38であった。

【0033】上記トナー240 gを、実施例1の操作方を反復することによってドライブレンディングし且つ評価した。本実施例のトナーは、78%の高い画像定着レベルを示し、画像の地肌は清浄で且つ画像ゴーストはなかった。このトナーは、優れた粉末流動特性を示し、且つ55 °Cに48時間加熱した後でも凝集しなかった。

【0034】

【実施例3】2リットル容器中で、1-メチル-1,5-シクロオクタジエン(100 g)及びISONATE 143-L (商標)(47.0 g)を、PT 35/4 プローブを備えたBrinkmannポリトロンによって4,000 rpmで30秒間混合し、Columbia Chemical製のMAPICO BLACK (商標)顔料(300 g)を添加し、得られた混合物をBrinkmannポリトロンによる高剪断ブレンディングによって8,000rpmで3分間ホモジナイズした以外は、実施例1の方法を反復することによって、ポリ(1-メチル-1,5-シクロオクタジエン)芯樹脂、BAYFERROX (商標)顔料及びポリ尿素殻を含む、イオノグラフィー用途に適した圧力定着性カプセル化トナーを製造した。このトナーは、81%の画像定着レベルを示し、画像ゴーストはなく、画像の地肌は清浄であった。更に、このトナーは、優れた粉末流動性を示し、且つ55 °Cで48時間放置する時凝集しなかった。

【0035】

【実施例4】2リットル容器中で、シクロオクテン(50 g)、1-メチル-1,5-シクロオクタジエン(50 g)及びISONATE 143-L (商標)(47.0 g)を、PT 35/4 プローブを備えたBrinkmannポリトロンによって4,000 rpmで30秒間混合した後、BAYFERROX 8610 (商標)マグネタイト(300 g)を添加し、得られた混合物をBrinkmannポリトロンによる高剪断ブレンディングによって8,000rpmで3分間ホモジナイズした以外は、実施例1の方法を反復することによって、コポリ(1-メチル-1,5-シクロオクタジエン)-コポリシクロオクテン芯樹脂、BAYFERROX (商標)顔料及びポリ尿素殻を含む、イオノグラフィー用途に適した圧力定着性カプセル化トナーを製造した。トナーの約24重量%のコポリ(1-メチル-1,5-シクロオクタジエン)-コポリシクロオクテン芯、トナーの60重量%のBAYFERROX (商標)顔料及びトナーの16重量%のポリ尿素殻を含む、捕集された乾燥トナー(305.0 g)を、63ミクロンの篩を通し、Coulter Counterで粒径測定をした所、容量平均粒径が15ミクロン、容量平均粒径分散度が1.42であった。

【0036】このトナーは、67%の画像定着レベルを示し、画像ゴーストはなく、画像の地肌は清浄であった。このトナーは、優れた粉末流動特性をも示し、且つ55 °Cで48時間加熱した後でも凝集しなかった。

【0037】

【実施例5】ポリ(ノルンボルネン)芯樹脂、HELIOGEN BLUE (商標)顔料及びTYLOSE (登録商標)殻を含む、ゼログラフィー用の熱定着性カプセル化トナーを下記のようにして製造した。

【0038】ノルンボルネン(300 g)及びBASF製のHELIOGEN BLUE (商標)(9 g)を48時間ボールミル粉碎した。この混合物の一部分(250 g)を、1%のTYLOSE (登録商標)及び0.005%のドデシル硫酸ナトリウムを含む水溶液600 gへ添加した。この混合物を、次に、T4 5/4Gプローブを備えたIKAポリトロンを用いてホモジナイズした。これへ、次に、塩化ルテニウム(1.5 g)を添加し、混合物を油浴中で加熱して芯バインダー生成性複分解を開始させた。混合物の温度を、5.5 時間にわたって室温から60 °Cの最終温度へ徐々に上げた。かくして得られた湿ったトナーを、実施例1の方法に従って洗浄し且つ流動床乾燥した。トナーの約96.7重量%のポリ(ノルンボルネン)、トナーの3.3重量%の顔料及びトナーの約0.1重量%のメチルエチルヒドロキシセルロースを含む、捕集された乾燥トナー(225 g)を63ミクロンの篩を通し、Coulter Counterで粒径測定をした所、容量平均粒径は6.9ミクロン、容量平均粒径分散度は1.33であった。

【0039】上記カプセル化トナー200 gを、1 gのAEROSIL R812 (登録商標)及び1.6 gの酸化錫とドライブレンディングした。このトナー3部とメチルターポリマー(スチレン、メタクリル酸メチル及びシラン、その



記載が全て参照文として本明細書に含まれるものとする  
 米国特許第 3,526,533号参照) で被覆されたニッケル-  
 亜鉛フェライトキャリアとを含む現像剤を製造した。対  
 応する摩擦帯電(corresponding tribo) は -22マイクロ  
 クーロン/gであった。次に、Xerox 5028カラープリン  
 ターを用いて画像を形成し、160℃で画像を定着した。  
 本実施例のトナーでは、定着した画像は優れた品質の画  
 像であった。更に、このトナーは、HOSOKAWA (商標) 粉  
 末試験器で測定する時、約 16 %の粘着(cohesion)の優  
 れた粉末流動を示し、且つ 55℃で 48 時間放置後、凝  
 集しなかった。

#### 【0040】

【実施例 6】 ノルンボルネン(300 g) 及び BASF 製のHE  
 LIOGEN BLUE(商標)(9 g) を 48 時間ボールミル粉碎し  
 且つこの混合物の一部分(250 g) を、1 %の TYLOSE  
 (登録商標) 及び 0.01 %のドデシル硫酸ナトリウムを  
 含む水溶液 600 gへ添加した以外は実施例 5の方法を反  
 復することがによって、ポリ(ノルンボルネン) 芯樹  
 脂、HELIOGEN BLUE(商標) 顔料及び TYLOSE (登録商  
 標) 殻を含む、ゼログラフィー用の熱定着性カプセル化  
 トナーを製造した。

【0041】 トナーの 96.7 重量%のポリ(ノルンボル  
 ネン)、トナーの 3.3重量%の顔料及びトナーの約 0.1  
 重量%の TYLOSE (登録商標) を含む、捕集された乾燥  
 トナー(225 g) を 63 ミクロンの篩を通し、Coulter Co  
 unter で粒径測定をした所、容量平均粒径は 5.2ミクロ  
 ン、容量平均粒径分散度は 1.34 であった。

【0042】 実施例 5の記載に従って製造した現像剤の  
 対応する摩擦帯電(corresponding tribo) は -28マイク  
 ロクーロン/gであった。次に、Xerox 5028カラープリ  
 ンターを用いて画像を形成し、160℃で画像を定着し  
 た。本実施例のトナーでは、定着した画像は優れた品質  
 の画像であった。更に、このトナーは、HOSOKAWA (商  
 標) 粉末試験器で測定する時、約 14 %の粘着(cohesio  
 n)の優れた粉末流動を示し、且つ 55℃で 48 時間放置  
 後、凝集しなかった。

#### 【0043】

【実施例 7】 ジシクロペンタジエン(150 g)、シクロ  
 オクテン(150 g) 及び Hoechst製のFANAL PINK (商標)  
 (12 g) を 48 時間ボールミル粉碎した以外は実施例 5  
 の方法を反復することによって、コポリ(ジシクロペン  
 タジエン) - コポリ(シクロオクテン) 芯樹脂、FANAL  
 PINK (商標) 顔料及び TYLOSE (登録商標) 殻を含む、  
 ゼログラフィー用の熱定着性カプセル化トナーを製造し  
 た。

【0044】 トナーの 96.7 重量%のコポリ(ジシクロ  
 ペンタジエン) - コポリ(シクロオクテン)、トナーの  
 3.3重量%の顔料及びトナーの約 0.1重量%の TYLOSE  
 (登録商標) を含む、捕集された乾燥トナー(215 g) を  
 63 ミクロンの篩を通し、Coulter Counter で粒径測定  
 をした所、容量平均粒径は 7.2ミクロン、容量平均粒径  
 分散度は 1.36 であった。

【0045】 実施例 5の記載に従って製造した現像剤の  
 対応する摩擦帯電(corresponding tribo) は -20マイク  
 ロクーロン/gであった。次に、Xerox 5028カラープリ  
 ンターを用いて画像を形成し、160℃で画像を定着し  
 た。本実施例のトナーでは、定着した画像は優れた品質  
 の画像であった。更に、このトナーは、HOSOKAWA (商  
 標) 粉末試験器で測定する時、約 15 %の粘着(cohesio  
 n)の優れた粉末流動を示し、且つ 55℃で 48 時間放置  
 後、凝集しなかった。

#### 【0046】

【実施例 8】 カルボメトキシノルンボルネン(300 g)  
 及び Hoechst製のYELLOW PIGMENT 17(商標)(12 g) を 4  
 8 時間ボールミル粉碎した以外は実施例 5の方法を反復  
 することによって、ポリ(カルボメトキシノルンボルジ  
 エン) 芯樹脂、YELLOW PIGMENT 17 及び TYLOSE (登録  
 商標) 殻を含む、ゼログラフィー用の熱定着性カプセル  
 化トナーを製造した。

【0047】 トナーの 96.7 重量%のポリ(カルボメト  
 キシノルンボルネン)、トナーの 3.3重量%の顔料及び  
 トナーの約 0.1重量%の TYLOSE (登録商標) を含む、  
 捕集された乾燥トナー(235 g) を 63 ミクロンの篩を通  
 し、Coulter Counter で粒径測定をした所、容量平均粒  
 径は 3.5ミクロン、容量平均粒径分散度は 1.43 であ  
 った。

【0048】 実施例 5の記載に従って製造した現像剤の  
 対応する摩擦帯電(corresponding tribo) は -12マイク  
 ロクーロン/gであった。次に、Xerox 5028カラープリ  
 ンターを用いて画像を形成し、160℃で画像を定着し  
 た。本実施例のトナーでは、定着した画像は優れた品質  
 の画像であった。更に、このトナーは、HOSOKAWA (商  
 標) 粉末試験器で測定する時、約 10 %の粘着(cohesio  
 n)の優れた粉末流動を示し、且つ 55℃で 48 時間放置  
 後、凝集しなかった。

【0049】 全ての実施例のために選択されたフェライ  
 トキャリアは、約 0.75 重量%の被覆重量のメチルター  
 ポリマーで被覆されたニッケル-亜鉛フェライトであ  
 り、キャリアの直径は約 225ミクロンで、且つキャリア  
 は Steward Chemicals製であることができる。



## フロントページの続き

(72)発明者   バーケフ   ケオシュケリアン  
          カナダ   エル4 ジェイ   7イー8   オンタ  
          リオ   ソーンヒル   マウントフィールド  
          クレッセント   40

(72)発明者   ベング   エス   オング  
          カナダ   エル5エル   4 ヴィ9   オンタリ  
          オ   ミシソーガ   ハーヴィー   クレッセン  
          ト   2947